

Rec'd PCT/PTO 08 FEB 2005
PCT/JP03/10001

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 3 3 7 0 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 3 3 7 0 2]

出 願 人 日立化成工業株式会社
Applicant(s):

REC'D 26 SEP 2003

WIPO PCT

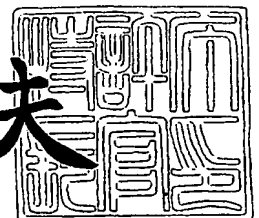
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 14501320

【提出日】 平成14年 8月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09C 1/68
H01L 21/304
C01F 17/00

【発明の名称】 C M P 研磨剤および基板の研磨方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式
会社 山崎事業所内

【氏名】 芳賀 浩二

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代表者】 内ヶ崎 功

【電話番号】 03-5381-2403

【連絡先】 知的所有権室

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010043

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 CMP研磨剤および基板の研磨方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化セリウム粒子、アセチレン構造（炭素－炭素間の三重結合）を有する有機化合物及び水を含むCMP研磨剤。

【請求項2】 アセチレン構造（炭素－炭素間の三重結合）を有する有機化合物が一般式（I）

【化1】

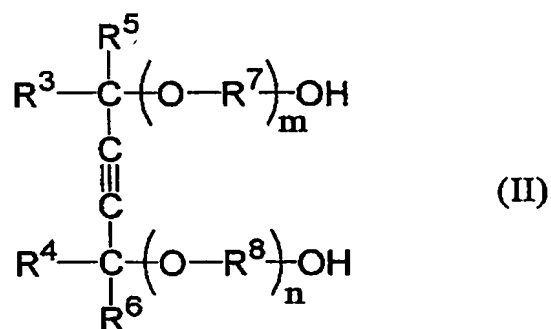


（式中、 R^1 は水素原子または炭素数が1～5の置換もしくは無置換アルキル基を表し、 R^2 は炭素数が4～10の置換または無置換アルキレン基を表す）

で示される請求項1記載のCMP研磨剤。

【請求項3】 アセチレン構造（炭素－炭素間の三重結合）を有する有機化合物が一般式（II）

【化2】



（式中、 $R^3 \sim R^6$ は水素原子または炭素数が1～5の置換もしくは無置換アルキル基を表し、 R^7 、 R^8 は炭素数が1～5の置換または無置換アルキレン基を表し、 m 、 n は0または整数を表す）

である請求項1記載のCMP研磨剤。

【請求項4】 研磨する膜を形成した基板を研磨定盤と研磨布に押し当て加圧し、請求項1～3のいずれか記載のCMP研磨剤を研磨膜と研磨布との間に供給

しながら、基板と研磨定盤を動かして研磨する基板の研磨方法。

【請求項5】 研磨する膜を形成した基板を研磨定盤と研磨布に押し当て加圧し、酸化セリウム粒子、アセチレン構造（炭素－炭素間の三重結合）を有する有機化合物及び水を含むCMP研磨剤を研磨膜と研磨布との間に供給しながら、上記有機化合物の炭素－炭素間三重結合部分が研磨膜に吸着した状態で、基板と研磨定盤を動かして研磨する基板の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体素子製造工程のうち、層間絶縁膜の平坦化工程またはシャロー・トレンチ分離の形成工程等において使用されるCMP（Chemical Mechanical Polishing）研磨剤および基板の研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

超大規模集積回路の分野において実装密度を高めるために種々の微細加工技術が研究、開発されており、既に、デザインルールは、サブハーフミクロンのオーダーになっている。このような厳しい微細化要求を満足するための技術の一つにCMP研磨技術がある。この技術は、半導体装置の製造工程において、露光を施す層を完全に平坦化することによって微細化を可能とし、歩留まりを向上させることができるため、例えば、層間絶縁膜の平坦化やシャロー・トレンチ分離等を行う際に必要となる技術である。

【0003】

従来、集積回路内の素子分離にはLOCOS（シリコン局所酸化）法が用いられてきたが、素子分離幅をより狭くするため、近年ではシャロー・トレンチ分離法が用いられている。シャロー・トレンチ分離法では、ウエハ基板上に成膜した余分の酸化珪素膜を除くためにCMPが必須であり、研磨を停止させるために、酸化珪素膜の下に窒化珪素膜がストッパとして形成されるのが一般的である。

【0004】

半導体装置の製造工程において、プラズマ-CVD (Chemical Vapor Deposition、化学的蒸着法)、低圧-CVD等の方法で形成される酸化珪素絶縁膜等を平坦化するためのCMP研磨剤としては、従来、フュームドシリカを研磨粒子とするpH9を超えるアルカリ性の研磨剤が多用されてきた。しかしながら、酸化珪素膜の研磨速度を高くするためにアルカリ性に保持されたシリカ研磨剤では、ストッパである窒化珪素膜の研磨速度も高く、ウエハ全面が均一に削れない(すなわち高平坦化できない)、あるいは電気特性に悪影響を与える研磨傷が多い等の問題があった。

【0005】

一方、フォトリソマスクやレンズ等のガラス表面研磨剤としては、酸化セリウムを用いた研磨剤が近年多用されている。この技術は、例えば特開平5-326469号公報に開示されている。酸化セリウム研磨剤はシリカ研磨剤と比べて酸化珪素膜の研磨速度が早く、研磨傷も比較的少ないという特長を有するため、酸化セリウム研磨剤を半導体用研磨剤として適用する検討が近年行われており、その一部は半導体用研磨剤として実用化されるようになっている。この技術は、例えば特開平9-270402号公報に開示されている。が、各種デバイスが形成されたウエハの全面を、電気特性不良に至る研磨傷をほとんど発生させずに、完全に平坦化できるような酸化セリウム研磨剤はまだ得られていなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、アセチレン構造(炭素-炭素間の三重結合)を有する有機化合物の炭素-炭素間三重結合部分を研磨膜に吸着させることにより、電気特性不良に至る研磨傷をほとんど発生させずに高平坦化することが可能なCMP研磨剤及びそれを用いた研磨方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記(1)～(4)の発明に関する。

(1) 酸化セリウム粒子、アセチレン構造(炭素-炭素間の三重結合)を有する有機化合物及び水を含むCMP研磨剤。

(2) (1) のアセチレン構造（炭素－炭素間の三重結合）を有する有機化合物が一般式 (I)

【化3】

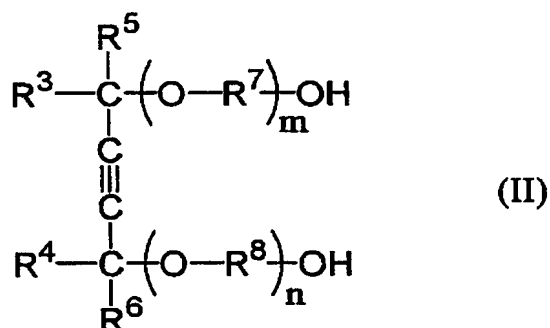


(式中、 R^1 は水素原子または炭素数が 1 ～ 5 の置換もしくは無置換アルキル基を表し、 R^2 は炭素数が 4 ～ 10 の置換または無置換アルキレン基を表す)

で示される CMP 研磨剤

(3) (1) のアセチレン構造（炭素－炭素間の三重結合）を有する有機化合物がアセチレン構造（炭素－炭素間の三重結合）を有する有機化合物が一般式 (I)

【化4】



(式中、 $R^3 \sim R^6$ は水素原子または炭素数が 1 ～ 5 の置換もしくは無置換アルキル基を表し、 R^7 , R^8 は炭素数が 1 ～ 5 の置換または無置換アルキレン基を表し、 m , n は 0 または整数を表す)

で示される CMP 研磨剤。

(4) 研磨する膜を形成した基板を研磨定盤と研磨布に押し当て加圧し、(1) ～ (3) 記載の CMP 研磨剤を研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板と研磨定盤を動かして研磨する基板の研磨方法。

(5) 研磨する膜を形成した基板を研磨定盤と研磨布に押し当て加圧し、酸化セリウム粒子、アセチレン構造（炭素－炭素間の三重結合）を有する有機化合物及び水を含む CMP 研磨剤を研磨膜と研磨布との間に供給しながら、上記有機化合

物の炭素－炭素間三重結合部分が研磨膜に吸着した状態で、基板と研磨定盤を動かして研磨する基板の研磨方法。

【0008】

【発明の実施の形態】

一般に酸化セリウム粒子は、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、しゅう酸塩のセリウム化合物を酸化することによって得られる。TEOS-CVD法等で形成される酸化珪素膜の研磨に使用する酸化セリウム粒子は、その製造方法を限定するものではないが、酸化セリウム結晶子径は5 nm以上300 nm以下であることが好ましい。また、半導体チップ研磨に使用することから、アルカリ金属及びハロゲン類の含有率は酸化セリウム粒子中10 ppm以下に抑えることが好ましい。

【0009】

本発明において、酸化セリウム粉末を作製する方法として焼成または過酸化水素等による酸化法が使用できる。焼成温度は350℃以上900℃以下が好ましい。

【0010】

上記の方法により製造された酸化セリウム粒子は凝集しているため、機械的に粉碎することが好ましい。粉碎方法として、ジェットミル等による乾式粉碎や遊星ビーズミル等による湿式粉碎方法が好ましい。ジェットミル法は例えば化学工業論文集第6巻第5号(1980)527～532頁に説明されている。

【0011】

本発明におけるCMP研磨剤は、例えば、上記の特徴を有する酸化セリウム粒子と分散剤及び水からなる組成物に、有機化合物を添加することによって得られる。ここで、酸化セリウム粒子の濃度に制限はないが、分散液の取り扱いやすさから0.5重量%以上20重量%以下の範囲が好ましい。

【0012】

分散剤としては、水溶性陰イオン性分散剤、水溶性非イオン性分散剤、水溶性陽イオン性分散剤、水溶性両性分散剤から選ばれた少なくとも1種類を含む2種類以上の分散剤を使用する。水溶性陰イオン性分散剤としては、例えば、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレン

アルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン等が挙げられるが、後述するアニオン系水溶性高分子を用いてもよい。水溶性非イオン性分散剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、アルキルアルコールアミド等が挙げられ、水溶性陽イオン性分散剤としては、例えば、ココナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等が挙げられ、水溶性両性分散剤としては、例えば、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。これらの分散剤添加量は、分散性及び沈降防止、さらに研磨傷と分散剤添加量との関係から酸化セリウム粒子100重量部に対して、0.01重量部以上2.0重量部以下の範囲が好ましい。

【0013】

これらの酸化セリウム粒子を水中に分散させる方法としては、通常の攪拌機による分散処理の他にホモジナイザー、超音波分散機、湿式ボールミルなどを用いることができる。

【0014】

アセチレン構造（炭素-炭素間の三重結合）を有する有機化合物としては、炭素-炭素間の三重結合を含むものであれば特に制限はないが、具体的には、一般式（I）

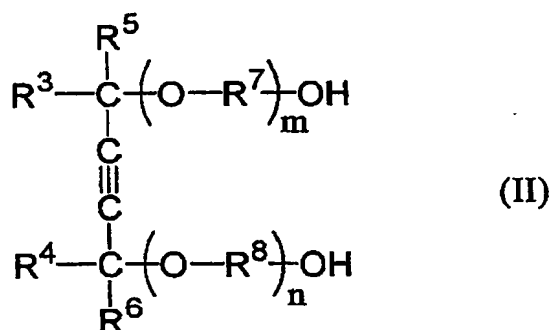
【化5】



(式中、 R^1 は水素原子または炭素数が1～5の置換もしくは無置換アルキル基を表し、 R^2 は炭素数が4～10の置換または無置換アルキレン基を表す)

で示される化合物、一般式 (I I)

【化6】



(式中、 $R^3 \sim R^6$ は水素原子または炭素数が1～5の置換もしくは無置換アルキル基を表し、 R^7 、 R^8 は炭素数が1～5の置換または無置換アルキレン基を表し、 m 、 n は0または整数を表す)

で示される化合物が挙げられる。これらの化合物の中では、1-デシン、5-デシン2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールエトキシレートがより好ましい。

【0015】

アセチレン構造（炭素-炭素間の三重結合）を有する有機化合物のCMP研磨剤における濃度は、十分な平坦性を得るために0.05重量%～5.00重量%である事が望ましい。また、上記有機化合物は酸化セリウムスラリーと別々に研磨定盤上に供給し、研磨定盤上で混合するか、研磨前に予め2液を混合し、研磨定盤上に供給する方法がとられる。

【0016】

CMP研磨剤のpHは、3以上9以下であることが好ましく、5以上8.5以

下であることがより好ましい。pHが3未満では、化学的作用が小さくなり、研磨速度が低下する。pHが9より大きいと、化学的作用が強すぎディッシングが生じるおそれがある。

【0017】

CMP研磨剤は、半導体基板に形成された酸化珪素膜だけでなく、所定の配線を有する配線板に形成された酸化珪素膜、ガラス、窒化珪素等の無機絶縁膜、ポリシリコン、Al、Cu、Ti、TiN、W、Ta、Ta₂N₅等を主として含有する膜、フォトマスク・レンズ・プリズム等の光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザー単結晶、青色レーザーLED用サファイヤ基板、SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を研磨することができる。

【0018】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例1

(酸化セリウムスラリーの作製)

炭酸セリウム水和物2kgをアルミナ製容器に入れ、850℃の空气中で2時間焼成することにより酸化セリウム粉末を得た。上記作製の酸化セリウム粒子1kgとポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液(40重量%)23gと脱イオン水8977gを混合し、攪拌しながら超音波分散を10分間施した。得られたスラリーを1ミクロンフィルターでろ過をし、さらに脱イオン水を加えることにより酸化セリウム5.0重量%を含む酸化セリウムスラリーを得た。

【0019】

(CMP研磨剤の作製)

上記の酸化セリウムスラリー1000g、2,4,7,9-テトラメチルー5-デシン-4,7-ジオールエトキシレート(Aldrich試薬、m+n=3.5)を15g、水1985gを混合し、有機化合物濃度0.5重量%、酸化セリウム粒子濃度1.67重量%のCMP研磨剤とした。研磨剤のpHは8.4であ

った。

【0020】

(絶縁膜層及びシャロー・トレンチ分離層の研磨)

8インチSi基板上にLine/Space幅が0.05~5mmで高さが1000nmのAl配線Line部を形成した後、その上にTEOS-プラズマCVD法で酸化珪素膜を2000nm形成した絶縁膜層パターンウエハを作製する。上記のCMP研磨剤(酸化セリウム粒子:1.67重量%、有機化合物0.5重量%)を用いて、3分間研磨(定盤回転数:80rpm、研磨荷重:20kPa、研磨剤供給量:200ml/分)した。その結果、研磨後の凸部と凹部の段差が40nmとなり高平坦性を示した。

また、8インチウエハ上の酸化珪素膜及び窒化珪素膜を上記のCMP研磨剤で研磨(定盤回転数:80rpm、研磨荷重:20kPa、研磨剤供給量:200ml/分)した結果、酸化珪素膜の研磨速度は220nm/分、窒化珪素膜の研磨速度は52nm/分となり、研磨速度比は4.2であった。また研磨後の酸化珪素膜をKLA Tencor社「Surfscan 6220」とオリンパス社「LA-2000」を用いて0.2μm以上の研磨傷をカウントしたところ、15個/ウエハだった。また、8インチSi基板に一辺350nm~0.1mm四方の凸部、深さが400nmの凹部を形成し、凸部密度がそれぞれ2~40%となるようなシャロー・トレンチ分離層パターンウエハを作製した。凸部上に酸化珪素膜を100nm形成し、その上にTEOS-プラズマCVD法で酸化珪素膜を600nm成膜した。上記のCMP研磨剤で、このパターンウエハを2分間研磨(定盤回転数:80rpm、研磨荷重:20kPa、研磨剤供給量:200ml/分)した。その結果、研磨後の段差は40nmとなり、高平坦性を示した。

【0021】

比較例1

(CMP研磨剤の作製)

実施例1記載の酸化セリウムスラリーを脱イオン水3倍に希釈し(酸化セリウム粒子濃度1.67重量%)、実施例1記載の有機化合物を加えず得られたものをCMP研磨剤とした。研磨剤のpHは7.0であった。

【0022】

(絶縁膜層及びシャロー・トレンチ分離層の研磨)

上記のCMP研磨剤(酸化セリウム粒子: 1.67重量%)を用いて、実施例1と同じ条件で3分間研磨した。その結果、研磨後の段差は150nmとなり、平坦性が著しく劣ることがわかった。また、研磨後の酸化珪素膜をKLA Tencor社「Surfscan6220」とオリンパス社「LA-2000」を用いて0.2μm以上の研磨傷をカウントしたところ、30個/ウエハだった。

【0023】

【発明の効果】

本発明のCMP研磨剤は、高平坦化可能であり、半導体素子製造工程、特にシャロー・トレンチ分離に好適である。また、酸化珪素絶縁膜等の被研磨面を傷なく、高速に研磨することができる。

又、本発明の研磨方法により、基板の被研磨面を、傷なく、研磨することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】層間絶縁膜、シャロー・トレンチ分離用絶縁膜を平坦化するCMP技術において、研磨を効率的、高速に行うことを可能にするCMP研磨剤および研磨法を提供する。

【解決手段】酸化セリウム粒子、アセチレン構造（炭素－炭素間の三重結合）を有する有機化合物及び水を含むCMP研磨剤を用いて半導体ウエハを研磨することを特徴とするCMP研磨法。

【選択図】 なし

特願 2002-233702

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004455]

1. 変更年月日

1993年 7月27日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

氏 名

日立化成工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.